

Mouldable and extrudable polyether-ester-amide block copolymers

Patent number: DE2523991

Publication date: 1975-12-18

Inventor: FOY PAUL (FR); JUNGBLUT CAMILLE (FR); DELEENS GERARD (FR)

Applicant: ATO CHIMIE

Classification:

- **International:** C08G81/00; C08G65/32; C08G63/76

- **European:** C08G69/44

Application number: DE19752523991 19750530

Priority number(s): FR19740018913 19740531

Also published as:

 US4332920 (A1)

 US4230838 (A1)

 NL7506488 (A)

 LU72615 (A)

 JP50159586 (A)

[more >>](#)

Abstract not available for DE2523991

Abstract of corresponding document: **US4230838**

The invention relates to a method of preparing polyether-ester-amide block copolymers having recurrent units of the general formula: wherein A is a polyamide sequence and B a linear or branched polyoxyalkylene glycol sequence, the alkylene radical of which comprises at least two carbon atoms, and wherein n indicates that there is a great number of recurrent units. The plastic materials prepared by the novel method have mechanical properties which allow them to be used in technological transformation operations for the manufacture or moulded or extruded articles such as films, sheaths, fibres for textiles products, etc. They may also be used for making bonded or welded linings. The novel method comprises reacting in the fused state at an elevated temperature and under high vacuum a dicarboxylic polyamide, the COOH groups of which are located at the chain ends, with a polyoxyalkylene glycol hydroxylated at the chain ends, in the presence of a catalyst constituted by a tetraalkylorthotitanate having the general formula $Ti(OR)_4$, wherein R is a linear or branched aliphatic hydrocarbon radical having 1 to 24 carbon atoms, such as a methyl, isopropyl, butyl, ethylhexyl, dodecyl, hexadodecyl.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

⑤

⑩ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl. 2:

C 08 G 81-00

C 08 G 67-00

C 08 G 67-00

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 25 23 991 A1

⑪

Offenlegungsschrift 25 23 991

⑫

Aktenzeichen: P 25 23 991.2

⑬

Anmeldetag: 30. 5. 75

⑭

Offenlegungstag: 18. 12. 75

⑯

Unionspriorität:

⑰ ⑱ ⑲

31. 5. 74 Frankreich 7418913

⑯

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von
Polyäther-Ester-Amid-Blockmischpolymerisaten als verformbare oder
extrudierbare Produkte

⑰

Anmelder:

Ato Chimie, Courbevoie, Hauts-de-Seine (Frankreich)

⑯

Vertreter:

Schiff, K.L.; Füner, A.v., Dr.; Strehl, P., Dipl.-Ing.; Schübel-Hopf, U., Dr.;
Ebbinghaus, D., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 8000 München

⑰

Erfinder:

Foy, Paul, Paris; Jungblut, Camille; Deleens, Gerard; Orsay (Frankreich)

PATENTANWÄLTE

DR. O. DITTMANN
K. L. SCHWIFF
DR. A. v. FÜNER
Dipl. Ing. P. STREHL
DR. U. SCHÜBEL-HOPF
Dipl. Ing. D. EBBINGHAUS

ATO CHIMIE

D-8 MÜNCHEN 90
MARIENHÜPFPLATZ 2 & 3

POSTLEHESSE
D-8 MÜNCHEN 95
POSTFACH 05 01 60

2523991

TELEFON (089) 48 20 54
TELEGR. AUROMARCPAT MÜNCHEN
TELEX 5-28505 AURO D

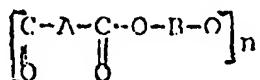
30. Mai 1975
DA-16223

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYÄTHER-ESTER-
AMID-BLOCKMISCHPOLYMERISATEN ALS VERFORMBARE
ODER EXTRUDIERDARE PRODUKTE

Priorität vom 31. Mai 1974, Frankreich,
Nr. 74 18913

609851/1081

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyäther-Ester-Amid-Blockmischpolymerisaten als verformbare oder extrudierbare Produkte, die sich wiederholende Einheiten folgender allgemeinen Formel aufweisen:



wobei A ein Polyamid-Blockpolymerisat und B ein lineares oder verzweigtes Polyoxyalkylenglykol-Blockpolymerisat darstellt, dessen Alkylenrest mindestens 2 C-Atome enthält, und n angibt, dass es sich um eine Wiederholung einer grossen Anzahl von wiederkehrenden Einheiten handelt.

Polymerisate dieser Art wurden bereits als antistatische Zusatzmittel synthetisiert, die zwecks Verhinderung einer Anhäufung von elektrischen Aufladungen beim Verspinnen und Verweben von Polyamid- oder Polyesterfasern Verwendung gefunden haben. Die französischen Patente 1.444.437 und 2.178.205 beschreiben Verfahren, die darin bestehen, dass man zur Herstellung von als Antistatika einsetzbaren Blockmischpolykondensaten ein Dicarbonsäurepolyamid auf ein Polyoxyalkylenglykol einwirken lässt; jedoch zeichnen sich die auf diese Weise erhaltenen Produkte nicht durch Eigenschaften aus, die sie beim Verformen oder Extrudieren allein einsetzbar machen würden; vielmehr sind sie nur als Zusatzmittel verwendbar.

Dank vorliegender Erfindung wird es möglich, diesen Nachteil zu eliminieren und Polyäther-Ester-Amid-Blockmischpolymerisate zu erhalten, deren mechanische Eigenschaften es gestatten, diese Kunststoffe Verformungsprozessen zu unterwerfen zwecks Herstel-

lung von verformten oder extrudierten Erzeugnissen, wie Filme, Hölßen, Folien, Textilfasern. Diese Produkte eignen sich gleichermaßen zum Abdecken durch Verkleben oder Schweißen.

Das Verfahren zur Herstellung von Polyäther-Ester-Amid-Block-mischpolymerisaten gemäß vorliegender Erfindung besteht in der Verschmelzung eines Dicarbonsärepolyamids, dessen COOH-Funktionen sich an den Kettenenden befinden, bei erhöhter Temperatur und im Hochvakuum mit einem an den Kettenenden hydroxylierten Polyoxalkylenglykol in Gegenwart eines Katalysators, der ein Tetraalkylorthotitanat der allgemeinen Formel $Ti(OR)_4$ darstellt, wobei R ein verzweigter oder linearer aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 - 24 C-Atomen ist, z. B. Methyl, Isopropyl, Butyl, Äthylhexyl, Dodecyl, Hexadodecyl.

Durch die Anwesenheit dieses Katalysators wird hinsichtlich des Ablaufs der Polykondensationsreaktion, sowie der Eigenschaften der erhaltenen Produkte eine Reihe von Vorteilen erzielt.

Vor Beginn der Reaktion liegen zwei sich nicht vermischtende Phasen vor; die Polyamidphase ist wenig flüssig.

Bei Abwesenheit dieses Katalysators verläuft die Polykondensation nur teilweise, die Viskositäten bleiben gering, das erhaltene Produkt enthält einen beträchtlichen Anteil von nicht umgesetztem Polyoxalkylenglykol, das dem Produkt Bröckeligkeit verleiht und es ungeeignet für Verformungs-, Kalandrier- und Extruderverarbeitung macht.

Beim erfindungsgemässen Verfahren erhält man durch Anwendung von Polykondensation im Flüssigzustand und in Gegenwart eines Tetraalkylorthotitanatkatalysators ein Produkt mit guten mechanischen Eigenschaften, die den presstechnischen Anforderungen an die durch Formpressen oder Extrusion gewonnenen Endprodukte entspricht.

Der Katalysator kann allein oder in Verbindung mit einem Alkali- oder Erdalkalialkoholat in einem Gewichtsverhältnis von 0.01 bis 5 %, vorzugsweise 0,05 bis 2 % bezogen auf das gesamte Reaktionsgemisch, z. B.: $Ti (RO)_4$ + RoNa, eingesetzt werden.

Die an ihren Kettenenden Dicarboxylgruppierungen aufweisenden Polyamide werden nach bekannten Methoden zur Herstellung von solchen Polyamiden erhalten, z. B. durch Polykondensation eines Lactams oder Polykondensation sei es einer Aminosäure, sei es einer Di-Säure mit einem Diamin, durch Polykondensationsreaktionen, die im Überschuss einer organischen Di-Säure durchgeführt werden, deren Carboxylfunktionen sich vorzugsweise an den Enden der Kohlenwasserstoffkette befinden; diese Dicarbonsäuren werden während der Polykondensationsreaktion als Bestandteile der makromolekularen Polyamidkette, vorzugsweise an den Kettenenden, gebunden, wodurch es möglich wird, ein α - ω -Dicarbonsäurepolyamid zu erhalten. Andererseits wirkt diese Di-Säure als Kettenbegrenzer. Aus diesem Grund gibt man im Hinblick auf die notwendige Menge zur Herstellung eines Dicarbonsäurepolyamids einen Überschuss an α - ω -Dicarbonsäure zu, wobei das Ausmass des Überschusses es erlaubt, die Länge der makromolekularen Kette und demzufolge das mittlere Molekulargewicht des Polyamids zu bestimmen.

Das Polyamid kann ausgehend von Lactamen oder Aminosäuren, deren Kohlenwasserstoffkette 4 - 14 C-Atome aufweist, wie z. B. Caprolactam, Oenantholactam, Dodekalactam, Undekanolactam, Dodekanolactam, 11-Aminoundekansäure, 12-Aminoundekansäure, erhalten werden.

Das Polyamid kann gleichermaßen ein Kondensationsprodukt einer Dicarbonsäure mit einem Diamin sein, wie z. B. die Nylonverbindungen 6.6, 6.9, 6.10, 6.12, 9.6, dann Kondensationsprodukte von Hexamethylendiamin mit Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, 1.12-Dodekandisäure und von Nonamethylendiamin mit Adipinsäure.

Die Di-Säuren, die als Kettenbegrenzer bei der Polyamidsynthese eingesetzt werden und die Herstellung von Polyamiden mit einer Endcarboxylgruppe ermöglichen, stellen Dicarbonsäuren dar, vorzugsweise aliphatische Dicarbonsäuren, mit 4 - 20 C-Atomen, wie z. B. Bernstein-, Adipin-, Kork-, Azelain-, Sebacin-, Undekandi-, Dodekanidisäure. Gegebenenfalls können auch Di-Säuren vom cycloaliphatischen oder aromatischen Typ verwendet werden.

Sie werden in einer für die Herstellung eines Polyamids mit einem gewünschten mittleren Molekulargewicht notwendigen Menge gemäß den klassischen Berechnungen für Polykondensationsreaktionen eingesetzt. Die mittleren Molekulargewichte von Dicarbonsäureamiden schwanken zwischen 300 und 15 000, vorzugsweise zwischen 800 und 5 000.

Polyäther mit hydroxylierten Endgruppierungen sind verzweigte oder lineare Polyoxyalkylenglykole, wie Polyoxyäthylenglykol, Polyoxypropylenglykol, Polyoxytetramethylenglykol oder deren Gemische oder deren Derivate, wobei deren mittleres Molekulargewicht 200 - 6 000, vorzugsweise 400 - 3 000, beträgt.

Die Gewichtsmenge des Polyoxyalkylenglykols bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten kann zwischen 5 und 85 % schwanken, vorzugsweise zwischen 10 und 50 %. Die Polykondensation zum Zweck der Herstellung eines Polyäther-Ester-Amids wird in Gegenwart eines Katalysators unter Röhren und im Hochvakuum der Größenordnung 0,05 - 5 mm Hg durchgeführt, wobei die angewandten Temperaturen über dem Schmelzpunkt der eingesetzten Komponenten liegen und so hoch sein müssen, dass die Reaktionsmasse im Flüssigzustand gehalten wird; sie betragen 100 - 400°C, vorzugsweise 200 - 300°C.

Die Reaktionsdauer beträgt zwischen 10 Minuten und 10 Stunden, vorzugsweise 1 - 7 Stunden. Sie hängt von der Natur des verwendeten Polyoxyalkylens ab und sollte derart sein, dass die Endviskosität erreicht wird, die notwendig ist, um Produkte mit guten Eigenschaften für eine Bearbeitung durch Verformen oder Extrudieren zu erhalten.

Da die Polykondensationsreaktion in für die Herstellung des Produkts günstigen Bedingungen durchgeführt wird, ist es in jedem Fall zweckmäßig, auf ein \AA quimolares Verhältnis zwischen den Carboxyl- und den Hydroxylgruppierungen zu achten.

Zusätze, wie solche gegen Oxidieren, Licht- und Wärmeschutzmittel, Feuerfestigkeit verleihende Zusatzmittel, Farbstoffe können dem erhaltenen Polykondensat vor der Verformung oder, wenn möglich, während der Polykondensation zugesetzt werden, um die Eigenschaften des Produkts zu verbessern oder seine Charakteristika entsprechend seiner Bestimmung zu modifizieren.

Die technischen Kenngrößen für die erhaltenen Produkte sind:

- Vicatpunkt (°C) bestimmt nach ASTM D 1525 65T,

509851/1081

- Grundviskosität, bestimmt in Metakresol bei 25°C (Anfangskonzentration 0,8 g/100 ml),
- Zugdehnung, gemessen nach ASTM D 638 67T, sowie Torsionsmodul, gemessen nach ASTM D 1043 61T nach der Methode von CLASH & BERG.

Die folgenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung, ohne sie jedoch auf irgendeine Weise einzuschränken.

BEISPIEL 1:

In einen Reaktor (Fassungsvermögen 1 Liter) gibt man 310 g 11-Dicarbonsäurepolyamid vom mittleren Molekulargewicht 2000, das vorher durch Polykondensation von 11-Aminoundekansäure in Gegenwart von Adipinsäure hergestellt wurde. Darauf gibt man noch 146 g Polyoxyäthylenglykol vom mittleren Molekulargewicht 1000 und 1,5 g Tetrabutylorthotitanat zu. Die Reaktionsmischung kommt in eine Inertgasatmosphäre und wird auf 260°C erhitzt, worauf man im Reaktor ein Vakuum bildet und mit Beginn der Verschmelzung der Komponenten intensiv zu rühren beginnt. Die Reaktion wird 7 Stunden bei 260°C bei 0,1 mm Hg fortgesetzt, wobei die Rührgeschwindigkeit mit Ansteigen der Viskosität herabgesetzt werden sollte.

Das erhaltene Produkt zeichnet sich durch eine Grundviskosität $\eta = 1,2$ aus und weist nach thermischer Differenzial- und thermomechanischer Analyse einen Schmelzpunkt von 173°C, sowie einen Einfrierpunkt bei -58°C und einen zweiten bei -18°C

Zwecks Herstellung eines Pulvers mit einer minimalen Korngrösse von 0,1 mm wird ein Teil des Produktes feinzerkleinert, worauf man 20 g

dieses Pulvers einer 24-stündigen Benzolextraktion in einem Kumagawa-Extraktor unterwarf; auf diese Weise werden 0,38 g nicht umgesetzten Polyoxyalkylenglykols wiedergewonnen, was einer Umsetzung von mindestens 95 % an eingesetztem Polyäthylenglykol entspricht.

Das Produkt wird darauf im Brabender-Plastographen bei 210°C und 30 Umdrehungen pro Minute extrudiert und verlässt ihn in Form eines gespritzten Stabes, der in kleine Zylinder geschnitten ist, welche durch Erhitzen zusammengeschmolzen werden, um auf eine ARBURG-Presse gespritzt werden zu können.

Probekörper, 2 mm stark und 50 mm lang im engen Abschnitt, werden bei 20°C und einer Geschwindigkeit von 14 mm/mn auf Zugfestigkeit geprüft. Gemäß ASTM n° D 638 67T liegt die Zugdehnung 14 % unter 97 kg/cm² an der Fliess-Schwelle und 560 % unter 280 kg/cm² für Bruch.

Die Torsionsmoduln G (nach der Methode CLASH & BERG, ASTM-Norm n° D 1043 61 T) sind in funktioneller Temperaturabhängigkeit folgende:

T°C:	-40°C	-20°C	0°C	20°C	40°C
G(kg/cm ²)	1040	740	560	510	500

Der Vicatpunkt beträgt 151°C unter 1 kg bei einer Geschwindigkeit des Erwärmens von 50°C/Stunde.

BEISPIEL 2:

Zum Vergleich wurde derselbe Versuch, wie in Beispiel 1, durchgeführt, jedoch ohne Einsatz des Katalysators; ansonsten waren sämtliche Bedingungen beibehalten.

Das Produkt besitzt eine Grundviskosität von 0,4, gemessen in m-Kresol bei 25°C. Es wurden nur 65 % des Polyoxyäthylenglykols umgesetzt.

Technologische Qualitätsprüfungen konnten wegen der Krümeligkeit des Produkts nicht durchgeführt werden.

BEISPIEL 3:

Analog der Methode vor Beispiel 1 setzt man 88,3 g 11-Dicarbonäurepolyamid (erhalten durch Polykondensation von 11-Aminoundekansäure in Gegenwart von Adipinsäure) vom mittleren Molekulargewicht 3200 mit 11,7 g Polyoxyäthylenglykol vom mittleren Molekulargewicht 425 in Gegenwart von 0,28 g Tetracetylorthotitanat innerhalb von 5 Stunden bei 280°C im Hochvakuum um.

Man erhält ein Blockmischpolykondensat, welches 11,7 Gew.-% sich wiederholender Polyoxyäthylenglykoleinheiten im Makromolekül einkombiniert. Das ganze eingesetzte Polyoxyäthylenglykol wurde bei der Polykondensation umgesetzt, sodass das erhaltene Produkt es nicht mehr im freien Zustand enthält.

Die Grundviskosität des hergestellten Produkts beträgt 0,80, sein Vicatpunkt 163°C (bei 0°C unter 1 kg), der Schmelzpunkt 180°C.

Die Zugdehnung liegt 14 % unter 183 kg/cm² an der Fliess-Schwellle und 375 % unter 367 kg/cm² für Bruch. Die Torsionsmodulwerte G gemäß der Methode von CLASH & BERG in Abhängigkeit von Zeitwerten sind folgende:

T°C:	-40°C	-20°C	0°C	22°C	40°C	60°C
G(kg/cm ²)	4127	2510	1222	755	614	437

: 509851/1081

BEISPIEL 4:

Analog dem Verfahren von Beispiel 1 setzt man 25,1 g 11-Dicarbon-säurepolyamid (erhalten durch Polykondensation von 11-Aminoundecansäure in Gegenwart von Adipinsäure) vom mittleren Molekulargewicht 810 mit 74,9 g Polyoxyäthylenglykol vom mittleren Molekulargewicht 2400 in Gegenwart von 0,46 g Tetrabutylorthotitanat um.

Die bei 280°C im Hochvakuum durchgeführte Reaktion dauert 4 Stunden.

Schmelzpunkt des erhaltenen Polymeren ist 140°C.

Die Grundviskosität beträgt 1,15, der Gewichtsanteil des im kombinierten Zustand im Blockmischpolykondensat enthaltenden Polyoxyäthylenglykol entspricht 75,1 %.

BEISPIEL 5:

Der Katalysator, welcher ein zu Na zugesetztes Tetrabutylorthotitanat darstellt, wird im wasserfreiem Medium dadurch hergestellt, dass man 1 g Na in 99 g n-Butanol löst und dann 14,8 g Tetrabutylorthotitanat dazugibt, worauf man die Lösung mit n-Butanol auf 200 ml verdünnt.

Entsprechend dem Verfahren von Beispiel 1 setzt man 54 g 11-Dicarbon-säurepolyamid vom mittleren Molekulargewicht 1135 mit 46 g Polyoxyäthylenglykol vom mittleren Molekulargewicht 970 in Gegenwart von 1,46 g zu Na zugesetztem Tetrabutylorthotitanat (Katalysator a) im Verlauf von 4 Stunden bei 280°C im Hochvakuum um. Das

erhaltene Produkt weist eine Grundviskosität von 1,68 auf und enthält 47,9 Gew.-% Polyoxyäthylenglykol, einkombiniert im Polykondensat, dessen Schmelzpunkt 150°C beträgt. Der Vicatpunkt ist gleich 125°C unter 1 kg.

Die Zugdehnung beträgt 15 % unter 68 kg/cm² an der Fliess-Schwellle und 310 % unter 165 kg/cm² für den Bruch. Die Werte für den Torsionsmodul G nach CLASH & BERG in Abhängigkeit von Temperatur betragen:

T°C:	-40°C	-20°C	0°C	23°C	60°C
G(kg/cm ²)	464	314	240	273	160

BEISPIEL 6:

Der Katalysator, der ein zu Mg zugesetztes Tetrabutylorthotitanat ist (Katalysator b), wird im wasserfreiem Medium dadurch hergestellt, dass man 1,41 g Magnesiumdrehspäne in 300 ml wasserfreiem n-Butanol lässt. Danach erwärmt man 4 Stunden am Rückfluss und gibt darauf noch 36 g Tetrabutylorthotitanat hinzu; es wird noch eine Stunde am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Produkt feuchtigkeitsgeschützt gelagert.

Gemäß Verfahren von Beispiel 1 setzt man 77,4 g 11-Dicarbonsäurepolyamid vom mittleren Molekulargewicht 3420 mit 22,6 g Polyoxypropylen vom mittleren Molekulargewicht 1000 in Gegenwart von 0,67 g zu Mg zugesetztem Tetrabutylorthotitanat innerhalb von 4 Stunden bei 280°C im Hochvakuum um.

Das erhaltene Produkt weist eine Grundviskosität von 1,5 auf und

enthält 25,5 Gew.-% Polyoxypropylenglykol, einkombiniert im Polykondensat vom Schmelzpunkt 175°C. Der Vicatpunkt ist gleich 163°C.

Die Zugdehnung ist 14 % unter 162 kg/cm² an der Fliess-Schwelle und 310 % unter 324 kg/cm² für Bruch.

Die Werte für den Torsionsmodul G nach CLASH & BERG in Abhängigkeit von Temperatur sind:

T°C:	-40°C	-20°C	0°C	22°C	40°C	60°C
G(kg/cm ²)	2579	1547	884	554	408	302

BEISPIEL 7:

Gemäss Verfahren nach Beispiel 1 setzt man 50,7 g 11-Dicarbonsäurepolyamid vom mittleren Molekulargewicht 1035 mit 49,3 g Polyoxypropylenglykol vom mittleren Molekulargewicht 1000 in Gegenwart von 1,51 g des Katalysators a (zu Na zugesetztes Tetrabutylorthotitanat) im Verlauf von 6 Stunden bei 280°C im Hochvakuum um.

Das erhaltene Produkt enthält 55,4 Gew.-% Polyoxypropylenglykol, einkombiniert im Polykondensat, und weist folgende Eigenschaften auf:

- Schmelzpunkt: 157°C
- Grundviskosität: 0,90
- Vicatpunkt (°C unter 1 kg): 98.

Die Zugdehnung ist gleich 18 % unter 54 kg/cm² an der Fliess-Schwelle und 60 % unter 64 kg/cm² für Bruch. Die Torsionsmodulwerte nach CLASH & BERG in Abhängigkeit von Temperatur sind:

T°C:	-40°C	-20°C	0°C	22°C	60°C
G(kg/cm ²)	295	151	147	180	120

BEISPIEL 8:

Gemäß Verfahren von Beispiel 1 setzt man 75,6 g 11-Dicarbon-säurepolyämid vom mittleren Molekulargewicht 3100 mit 24,4 g Polyoxytetramethylenglykol vom mittleren Molekulargewicht 1000 in Gegenwart von 0,73 g des Katalysators a (zu Na zugesetztes Tetrabutylorthotitanat) innerhalb von 4 Stunden bei 280°C um.

Das erhaltene Polykondensat enthält 25,2 Gew.-% Polyoxytetramethylenglykol im einkombinierten Zustand. Die Eigenschaften sind folgende:

- Schmelzpunkt: 180°C
- Grundviskosität: 1,10
- Vicatpunkt (°C unter 1 kg): 163°C.

Die Zugdehnung ist gleich 18 % unter 137 kg/cm² an der Flies-Schwellle und 227 kg/cm² für Bruch. Die Torsionsmodulwerte G nach CLASH & BEHG in Abhängigkeit von Temperatur sind wie folgt:

T°C:	-40°C	-20°C	0°C	22°C	60°C
G(kg/cm ²)	2650	1600	1000	825	400

BEISPIEL 9:

Gemäss Verfahren nach Beispiel 1 setzt man 51,7 g 11-Dicarbon-säurepolyamid vom mittleren Molekulargewicht 1000 mit 48,3 g Polyoxytetramethylenglykol vom mittleren Molekulargewicht 1000 in Gegenwart von 1,45 g des Katalysators a (zu Na zugesetztes Tetrabutylorthotitanat) innerhalb von 6 Stunden im Hochvakuum um. Das Blockmischprodukt, welches erhalten wurde, enthält 52,9 Gew.-% einkombiniertes Polyoxytetramethylenglykol. Die Eigenschaften sind wie folgt:

- Schmelzpunkt: 165°C
- Grundviskosität: 1,44
- Vicatpunkt ($^{\circ}\text{C}$ unter 1 kg): 115°C .

Die Zugdehnung ist gleich 18 % unter 54 kg/cm^2 an der Fliessschwelle und 647 % unter 118 kg/cm^2 für Bruch. Die Torsionsmodulwerte G nach CLASH & BERG in Abhängigkeit von Temperatur sind wie folgt:

$T^{\circ}\text{C}:$	-40°C	-20°C	0°C	22°C	40°C	60°C
$G(\text{kg/cm}^2)$	773	364	299	238	182	131

BEISPIEL 10:

Man gibt in einen mit Rührer und Vakuumanschluss ausgestatteten Reaktor 25 g 12-Aminododecansäure; danach erwärmt man auf 220-240°C innerhalb von 3 Stunden unter verminderter Druck und begrenzt die Polykondensation durch Zugabe von 4 g Adipinsäure. Man erhält auch ein Dicarbonsäurepolyamid vom mittleren Molekulargewicht 1084; dasselbe Polyamid kann auch durch hydrolytische Polymerisation von Lactam-12 unter Druck und bei einer Temperatur von 300°C in Gegenwart von Adipinsäure hergestellt werden.

Zu diesen 24,7 g Dikarbonsäurepolyamid gibt man noch 27,9 g Polytetramethylenglykol vom mittleren Molekulargewicht 1000 in Gegenwart von 0,68 g Tetrabutylorthotitanat.

Die in eine Inertgasatmosphäre gebrachte Reaktionsmischung wird bis zum Erreichen einer Temperatur von 280°C erwärmt.

Man gibt das Gemisch unter Hochvakuum von 0,1 mm Hg und führt die Reaktion unter ständigem Rühren 3 Stunden lang durch.

Das erhaltene Produkt hat eine Grundviskosität von 1,3 und enthält 48,16 Gew.-% Polyoxyteramethylenglykol, einkombiniert im Polykondensat.

BEISPIEL 11:

Analog Beispiel 1 setzt man 68 g 11-Dicarbonsäurepolyamid (erhalten durch Polykondensation von 11-Aminoundekansäure in Gegenwart von Adipinsäure) vom mittleren Molekulargewicht 2000 mit 32 g Polyoxäthylenglykol vom mittleren Molekulargewicht 1000 in Gegenwart von 0,33 g Tetraisopropylorthotitanat innerhalb von 7 Stunden bei 260°C im Hochvakuum um.

Man erhält ein Blockmischpolykondensat mit einer Grundviskosität 1,2, welches 33 Gew.-% sich wiederholender Polyoxäthylenglykoleinheiten, einkombiniert im Molekül, enthält; der Schmelzpunkt des Produktes ist 173°C.

BEISPIEL 12:

In einen 1-Liter-Reaktor gibt man 310 g desselben Polyamids, wie in Beispiel 11, 152 g Copolyäthylenglykol-Polypropylenglykol (50/50) vom mittleren Molekulargewicht 1000, sowie 1,3 g Tetraisopropylorthonitrat.

Man arbeitet unter den Bedingungen von Beispiel 1. Das erhaltene Produkt hat eine Grundviskosität von 1,4 bei einer Ausbeute von 96 % bezogen auf das umgesetzte Copolyoxalkylenglykol.

BEISPIEL 13:

In einen mit Rührer und Vakuumanschluss ausgerüsteten Reaktor gibt man 48,3 g Dihexylammoniumazeat (Schmelzpunkt 151-152°C) und 3,35 g Adipinsäure. 3 Stunden lang erwärmt man auf 180°C und

2 Stunden bei 180°C - 250°C. Man erhält ein Dicarbonsäurepolyamid 6.9 vom mittleren Molekulargewicht 1886.

32 g dieses Polyamids werden mit 17,6 g Polyoxytetramethylen-glykol vom mittleren Molekulargewicht 1000 in Gegenwart von 0,51 g Tetrabutylorthotitanat versetzt. Das Reaktionsgemisch kommt in eine Inertgasatmosphäre, wird auf 280°C erwärmt, worauf man das Gemisch in ein Hochvakuum von 0,1 mm Hg bringt und unter ständigem Rühren die Reaktion 2 Stunden lang fortsetzt.

Das erhaltene Produkt zeichnet sich durch eine Grundviskosität von 2,05 aus und enthält 36,5 Gew.-% Polyoxytetramethylen-glykol, einkombiniert im Polykondensat. Der Festpunkt liegt bei 148°C.

BEISPIEL 14:

In einen mit Rührer und Vakuumanschluss ausgerüsteten Reaktor gibt man 273 g Sebacinsäure-Dihexylammoniumsalz (Fp. 172-173°C) und 19,06 g Adipinsäure und erwärmt 4 Stunden bei 200 - 220°C. Auf diese Weise erhält man ein Dicarbonsäurepolyamid 6.10 vom mittleren Molekulargewicht 1332. 306 g diese Polyamids werden mit 230 g Polyoxytetramethylen-glykol vom mittleren Molekulargewicht 1000 in Gegenwart von 1,5 g Tetrabutylorthotitanat versetzt.

Das Reaktionsgemisch wird in eine Inertgasatmosphäre gebracht und auf eine Temperatur 280°C erwärmt; danach bringt man das Gemisch in ein Hochvakuum von 0,1 mm Hg und führt die Reaktion unter ständigem Rühren 3 Stunden lang fort. Die Grundviskosität des erhaltenen Produkts beträgt 1,40; es enthält 46,93 Gew.-% Tetraoxy-methylen-glykol, einkombiniert im Polykondensat. Der Festpunkt liegt bei 170°C.

: 509851/1081

BEISPIEL 15:

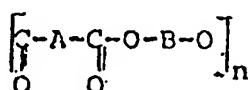
In einen mit Rührer und Vakuumanschluss ausgerüsteten Reaktor gibt man 100 g Hexyldiammoniumdodekanoat (Fp. 160°C) und 7,1 g Adipinsäure, worauf man 3 Stunden bei 170°C erwärmt und dann 2 Stunden bei 180-250°C.

Man erhält ein Dicarbonsäurepolyamid 6.12 vom mittleren Molekulargewicht 1998. Zu 131 g dieses Polyamids werden 15,5 g Polyoxytetramethylenglykol vom mittleren Molekulargewicht 1000 in Gegenwart von 0,52 g Tetrabutylorthotitanat gegeben. Das Reaktionsgemisch wird in eine Inertgasatmosphäre gebracht und auf 280°C erwärmt; dann kommt das Gemisch in ein Hochvakuum von 0,1 mm Hg, und man führt die Reaktion unter ständigem Rühren 3 Stunden lang fort.

Das erhaltene Produkt weist eine Grundviskosität von 1,56 auf und enthält 32,2 Gew.-% Polyoxytetramethylenglykol, einkombiniert im Polykondensat.

Der Festpunkt liegt bei 159°C.

1. Verfahren zur Herstellung von Polyether-Ester-Amid-Block-mischpolymeraten, verwendbar für Verform- und Extrusionsverarbeitung, der allgemeinen Formel



in der A ein Polyamid-Blockpolymerisat und B ein verzweigtes oder lineares aliphatisches Polyoxyalkylen-Blockpolymerisat ist, dessen Alkylenrest mindestens 2 C-Atome enthält, und n eine ganze Zahl ist, die die Wiederholung von wiederkehrenden Einheiten angibt, dadurch gekennzeichnet, dass man im geschmolzenen Zustand ein Dicarbonsäurepolyamid mit Carboxylfunktionen an den Kettenenden vom mittleren Molekulargewicht zwischen 300 und 15 000 mit einem verzweigten oder linearen aliphatischen Polyoxyalkylenglykol mit Hydroxylfunktionen an den Kettenenden vom mittleren Molekulargewicht zwischen 200 und 6 000 im Hochvakuum bei Temperaturen von 100°C bis 400°C in Gegenwart eines Katalysators, der ein Tetraalkylorthotitanat der allgemeinen Formel $\text{Ti}(\text{OR})_4$ darstellt, wobei R ein verzweigter oder linearer aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 - 24 C-Atomen ist, in einer Menge von 0,01 - 5 % bezogen auf das Gewicht des Reaktionsgemisches, umsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, dass man im geschmolzenen Zustand ein Dicarbonsäurepolyamid mit Hydroxylfunktionen am Kettenende vom mittleren

Molekulargewicht 800 - 5 000 mit einem verzweigten oder linearen aliphatischen Polyoxalkylenglykol mit Hydroxylfunktionen am Kettenende vom mittleren Molekulargewicht zwischen 400 und 3 000 im Hochvakuum bei Temperaturen zwischen 200°C und 300°C in Gegenwart eines Katalysators, der ein Tetraalkylorthotitanat der allgemeinen Formel $Ti (RO)_4$ darstellt, wobei R ein verzweigter oder linearer aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1-24 C-Atomen ist, in einer Menge von 0,05 - 2 % bezogen auf das Gewicht des Reaktionsgemisches umgesetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, dass man als Katalysator Tetrabutylorthotitanat verwendet.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, dass man als Katalysator Tetraisopropylorthotitanat verwendet.

5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, dass man als Katalysator ein Tetraalkylorthotitanat, versetzt mit Alkali- oder Erdalkalialkoholaten, verwendet.

6. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 - 5 zum Verformen und Extrudieren.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.